

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 66.011

СРАВНЕНИЕ ЗАТРАТ ТЕПЛОТЫ НА РЕКТИФИКАЦИЮ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СОСТОЯНИЯХ ИСХОДНОЙ БИНАРНОЙ СМЕСИ

М.К. Захаров, профессор, Моханд Аббаси, аспирант

кафедра Процессов и аппаратов химической технологии им Н.И. Гельперина

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: mkzakharov@mtu-net.ru

Проведено сравнение затрат теплоты на ректификацию при различных состояниях исходной бинарной смеси. Показано, что минимальные суммарные затраты теплоты на ректификацию имеют место при подаче в колонну исходной смеси, недогретой до температуры кипения.

Comparison of heat input for rectification at various states of the initial binary mixture was carried out. It is shown that the total heat input for rectification is minimal at a column feed of the initial mixture lower than its boiling point.

Ключевые слова: ректификация, затраты теплоты, флегмовое число, кипящая жидкость, насыщенный пар.

Key words: rectification, heat input, reflux ratio, boiling liquid, saturated vapour.

Затраты теплоты на процесс ректификации, как известно [1–3], зависят от флегмового числа. Рабочее флегмовое число R должно быть больше минимального R_{\min} , обеспечивающего заданное разделение при бесконечном числе тарелок в колонне:

$$R = \sigma R_{\min}, \quad (1)$$

где σ – коэффициент избытка флегмы; определяется на основании технико-экономического расчета, учитывающего и затраты теплоты на процесс, и стоимость оборудования ректификационной колонны.

В случае подачи исходной смеси в колонну при температуре ее кипения, предусматривая оптимальный уровень подачи, минимальное флегмовое число R_{\min} рассчитывается по формуле [1, 2]

$$R_{\min} = \frac{x_2 - y_1^p}{y_1^p - x_1}. \quad (2)$$

При других состояниях исходной смеси («холодная», то есть недогретая до температуры кипения, в виде пара – насыщенного или перегретого, в парожидкостном состоянии) точка пересечения линии тарелки питания [1]

$$y = \frac{E}{E-1}x - \frac{x_1}{E-1} \quad (3)$$

с равновесной линией перемещается по последней в зависимости от величины E , определяемой по формулам:

– при питании колонны недогретой (при температуре t_x) до кипения (t_1) исходной смесью теплоемкостью c и теплотой парообразования r :

$$E = 1 + \frac{c(t_1 - t_x)}{r} \quad (4a)$$

– при парожидкостном питании (Ψ – доля пара)

$$E = 1 - \Psi \quad (4б)$$

– при питании сухим насыщенным паром

$$E = 0 \quad (4в)$$

– при питании перегретым ($t_n > t_1$) паром:

$$E = \frac{-c_n(t_n - t_1)}{r} < 0. \quad (4г)$$

Равновесная зависимость составов пара y и жидкости x для смесей, подчиняющихся закону Рауля, может быть представлена в традиционном виде [1–3]

$$y^p = \frac{\alpha x}{(\alpha - 1)x + 1} \quad (5a)$$

или в виде, предложенном в [4–7]

$$y^p = \frac{(1 + P)x}{1 - P + 2Px}, \quad (5б)$$

где α – относительная летучесть компонентов смеси, $1 < \alpha < \infty$; $P = \frac{\alpha - 1}{\alpha + 1}$ – разделяемость смеси, в отличие от α величина P изменяется в пределах от 0 до 1.

В общем случае при подаче в колонну исходной смеси состава x_1 концентрация x_1^i (абсцисса точек X, К, ПЖ, П, ПП на рис. 1.) может быть найдена путем совместного решения уравнений (3) и (5б):

$$\frac{E}{E-1}x_1^i - \frac{x_1}{E-1} = \frac{(1+P)x_1^i}{1-P+2Px_1^i}.$$

После преобразований:

$$\begin{aligned} (Ex_1^i - x_1)(1 - P + 2Px_1^i) &= (1 + P)x_1^i(E - 1) \\ Ex_1^i - x_1 - PEx_1^i + Px_1 + 2PE(x_1^i)^2 - 2Px_1x_1^i &= \\ = x_1^i(E - 1)(1 + P) & \\ \text{приходим к квадратному уравнению:} & \\ 2PE(x_1^i)^2 + x_1^i[1 + P - 2P(E + x_1)] + & \\ + x_1(P - 1) = 0. & \end{aligned} \quad (6)$$

Решением уравнения (6) является:

$$\begin{aligned} x_1^i &= \frac{2P(E + x_1) - (1 + P)}{4PE} \pm \\ &\pm \frac{\sqrt{[(1 + P) - 2P(E + x_1)]^2 + 8PE(1 - P)x_1}}{4PE}. \end{aligned} \quad (7)$$

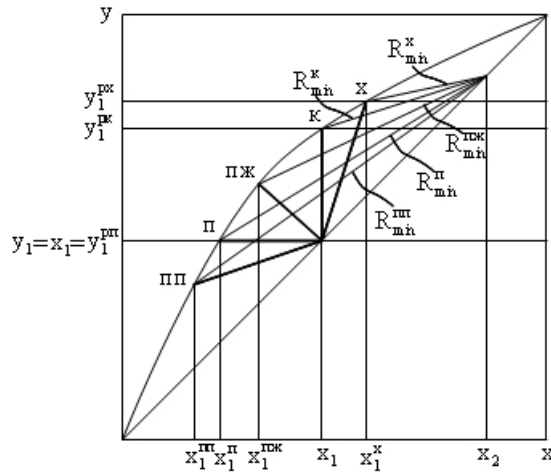


Рис. 1. Точки пересечения рабочих линий укрепляющей и отгонной колонн при минимальных флегмовых числах для различных состояний исходной смеси.

В решении (7) физическому смыслу ($0 < x_1^i < 1$) отвечает знак «плюс» перед радикалом, так как при $E > 0$ величина $8PE(1-P)x_1$ положительна и числитель больше нуля, а при $E < 0$ числитель и знаменатель в (7) – отрицательны, что опять дает положительное значение x_1^i .

Обозначив числитель выражения (7) через A , получим

$$x_1^i = \frac{A}{4PE}. \quad (7')$$

При $E = 1$ (подача исходной смеси в колонну при температуре кипения) из (7) имеем

$$\begin{aligned} x_1^k &= \frac{2P(1+x_1) - (1+P) + \sqrt{[(1+P) - 2P(1+x_1)]^2 + 8P(1-P)x_1}}{4P} = \\ &= \frac{2P + 2Px_1 - 1 - P + \sqrt{(1+P)^2 - 4P(1+x_1)(1+P) + 4P^2(1+x_1)^2 + 8Px_1 - 8P^2x_1}}{4P} = \\ &= \frac{2Px_1 + P - 1 + \sqrt{(1+P)^2 - 4P - 4P^2 - 4Px_1 - 4P^2x_1 + 4P^2 + 8P^2x_1 + 4P^2x_1^2 + 8Px_1 - 8P^2x_1}}{4P} = \\ &= \frac{2Px_1 + P - 1 + \sqrt{1 + 2P + P^2 + 4P^2x_1^2 - 4P + 4Px_1 - 4P^2x_1}}{4P} = \\ &= \frac{2Px_1 + P - 1 + \sqrt{4P^2x_1^2 + 4Px_1(1-P) + (1-P)^2}}{4P} = \frac{2Px_1 + P - 1 + \sqrt{(2Px_1 + 1 - P)^2}}{4P} = \\ &= \frac{2Px_1 + P - 1 + 2Px_1 + 1 - P}{4P} = \frac{4Px_1}{4P} = x_1, \text{ что и требовалось подтвердить.} \end{aligned}$$

При $E = 0$ расчет x_1^n по формуле (7) невозможен ввиду неопределенности типа $\frac{0}{0}$.

Раскроем неопределенность по правилу Лопиталя:

$$\text{если } f(x) = \frac{\varphi(x)}{\Psi(x)}, \text{ то } \lim_{x \rightarrow a} f(x) = \lim_{x \rightarrow a} \frac{\varphi'(x)}{\Psi'(x)}.$$

В нашем случае:

$$\lim_{E \rightarrow 0} x_1^n = \lim_{E \rightarrow 0} \frac{\varphi'(E)}{\Psi'(E)},$$

где $\varphi'(E)$ – производная числителя по аргументу E , $\Psi'(E)$ – производная знаменателя по аргументу E .

Очевидно, что $\Psi'(E) = 4P$

Найдем производную числителя:

$$\begin{aligned} \varphi'(E) &= \frac{d}{dE} \left\{ 2P(E+x_1) - (1+P) + \sqrt{[(1+P) - 2P(E+x_1)]^2 + 8PE(1-P)x_1} \right\} = \\ &= 2P + \frac{2[(1+P) - 2P(E+x_1)](-2P) + 8Px_1(1-P)}{2\sqrt{[(1+P) - 2P(E+x_1)]^2 + 8PEx_1(1-P)}} \\ \lim_{E \rightarrow 0} \frac{\varphi'(E)}{\Psi'(E)} &= \frac{2P}{4P} + \frac{4Px_1(1-P) - 2P(1+P) + 4P^2x_1}{4P\sqrt{(1+P - 2Px_1)^2}} = \\ &= \frac{1}{2} + \frac{4Px_1 - 4P^2x_1 - 2P - 2P^2 + 4P^2x_1}{4P(1+P - 2Px_1)} = \frac{1}{2} + \frac{4Px_1 - 2P(1+P)}{4P(1+P - 2Px_1)} = \\ &= \frac{1}{2} + \frac{2x_1 - (1+P)}{2(1+P - 2Px_1)} = \frac{1+P - 2Px_1 + 2x_1 - 1 - P}{2(1+P - 2Px_1)} = \frac{x_1(1-P)}{1+P - 2Px_1} \end{aligned}$$

Таким образом

$$x_1^{\text{п}} = \frac{x_1(1-P)}{1+P-2Px_1}$$

Равновесный состав паровой фазы $y_1^{\text{пн}}$, равный $y_1 = x_1$, при подаче исходной смеси в виде пара, при оптимальном расположении тарелки питания, может быть найден также по уравнению (56). Действительно получаем

$$\begin{aligned} y_1^{\text{пн}} &= \frac{(1+P)x_1^{\text{п}}}{1-P+2Px_1^{\text{п}}} = \\ &= \frac{(1+P)x_1(1-P)}{(1+P-2Px_1) \left[1-P+2P \frac{x_1(1-P)}{1+P-2Px_1} \right]} = \\ &= \frac{(1+P)x_1(1-P)}{(1-P)(1+P-2Px_1) + 2Px_1(1-P)} = \\ &= \frac{(1+P)x_1(1-P)}{(1-P)(1+P)} = x_1 \end{aligned}$$

Согласно (56) равновесная концентрация НКК в паре

$$y_1^{\text{п}} = \frac{(1+P) \frac{A}{4PE}}{1-P+2P \frac{A}{4PE}} = \frac{(1+P)A}{(1-P)4PE+2PA}. \quad (8)$$

Минимальное флегмовое число при подаче в колонну (на оптимальную тарелку питания) исходной смеси в любом состоянии

$$\begin{aligned} R_{\min}^i &= \frac{x_2 - y_1^{\text{п}}}{y_1^{\text{п}} - x_1} = \frac{x_2 - \frac{(1+P)A}{(1-P)4PE+2PA}}{\frac{(1+P)A}{(1-P)4PE+2PA} - \frac{A}{4PE}} = \\ &= 4PE \frac{x_2[(1-P)4PE+2PA] - (1+P)A}{4PE(1+P)A - A[(1-P)4PE+2PA]}. \end{aligned}$$

После преобразований знаменателя

$$\begin{aligned} R_{\min}^i &= 4PE \frac{x_2[4PE(1-P)+2PA] - (1+P)A}{2PA(4PE-A)} = \\ &= \frac{2E}{(4PE-A)A} [4PEx_2 - 4P^2Ex_2 + 2PAx_2 - (1+P)A] = \\ &= \frac{4PEx_2(2E-2PE+A) - 2EA(1+P)}{(4PE-A)A}. \end{aligned}$$

Окончательно имеем

$$R_{\min}^i = \frac{4PEx_2[2E(1-P)+A] - 2EA(1+P)}{(4PE-A)A}.$$

Зависимость минимального флегмового числа R_{\min}^i от энергетического уровня исходной смеси, характеризуемого величиной E , представлена на рис. 2.

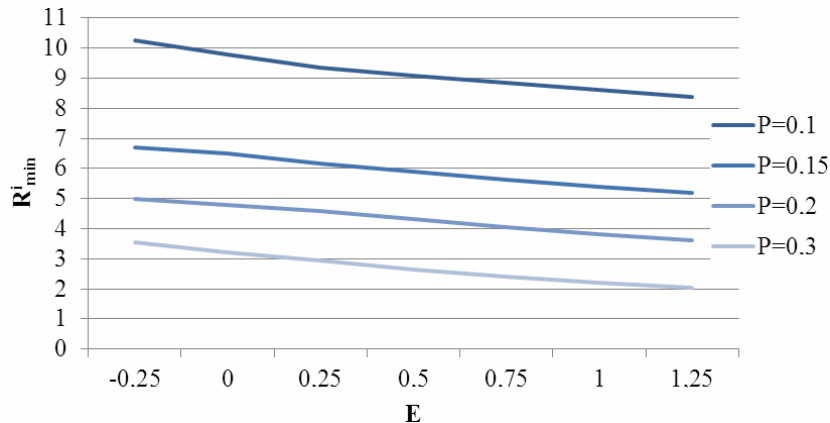


Рис. 2. Зависимость R_{\min}^i от величины E при различных разделяемостях смеси P .

Сравнительный анализ энергозатрат на процесс ректификации бинарной смеси с начальной температурой t_x при различных состояниях исходной смеси на входе в колонну удобно провести при допущении равенства энтальпий **кипящих** исходной смеси и уходящих потоков [1–3]. Тогда при подаче **исходной смеси при температуре кипения** t_1 подвод теплоты в кипятыльнике колонны $Q_{\text{кип}}$ равен [1] отводу теплоты в конденсаторе $Q_{\text{конд}}$ и, следовательно:

$$Q_{\text{кип}}^{\text{к}} = \Pi(\sigma R_{\min}^{\text{к}} + 1)r_2. \quad (10)$$

С учетом затрат теплоты на подогрев исходной смеси от температуры t_x до t_1 :

$$Q_{\text{под}}^{\text{к}} = L_1 c_1 (t_1 - t_x). \quad (11)$$

Суммарные затраты теплоты равны:

$$\begin{aligned} Q_{\Sigma}^{\text{к}} &= Q_{\text{кип}}^{\text{к}} + Q_{\text{под}}^{\text{к}} = \\ &= \Pi(\sigma R_{\min}^{\text{к}} + 1)r_2 + L_1 c_1 (t_1 - t_x). \end{aligned} \quad (12)$$

При питании колонны «холодной» смесью (при температуре t_x) в кипятыльнике колонны затрачивается больше теплоты на величину нагрева исходной смеси от t_x до t_1 :

$$Q_{\text{кип}}^{\text{х}} = \Pi(\sigma R_{\min}^{\text{х}} + 1)r_2 + L_1 c_1 (t_1 - t_x). \quad (13)$$

Поскольку подогреватель в этом случае отсутствует, то суммарный расход $Q_{\Sigma}^{\text{х}} = Q_{\text{кип}}^{\text{х}}$.

Сравнивая (13) и (12), видно, что **суммарные** затраты теплоты при подаче в колонну

«холодной» исходной смеси меньше, чем при подаче кипящей, так как всегда $R_{\min}^x < R_{\min}^k$.

При подаче исходной смеси в виде **насыщенного пара** ($E=0$) затраты теплоты в кипятильнике станут меньше на величину $L_1 r_1$:

$$Q_{\text{кип}}^n = \Pi(\sigma R_{\min}^n + 1)r_2 - L_1 r_1. \quad (14)$$

Вместе с тем, затраты теплоты в подогревателе исходной смеси возрастут на ту же самую величину $L_1 r_1$. Так что **суммарные** затраты составят

$$\begin{aligned} Q_{\Sigma}^n &= Q_{\text{кип}}^n + Q_{\text{под}}^n = \\ &= \Pi(\sigma R_{\min}^n + 1)r_2 - L_1 r_1 + L_1 c_1(t_1 - t_x) + L_1 r_1 \\ \text{Или} \\ Q_{\Sigma}^n &= Q_{\text{кип}}^n + Q_{\text{под}}^n = \\ &= \Pi(\sigma R_{\min}^n + 1)r_2 + L_1 c_1(t_1 - t_x). \end{aligned} \quad (15)$$

Поскольку $R_{\min}^n > R_{\min}^k$, то из (12) и (15) следует, что при одинаковых коэффициентах избытка флегмы $Q_{\Sigma}^n > Q_{\Sigma}^k$. Более подробное

сравнение затрат теплоты в этом случае при различных ситуациях приведено в [8].

Сравнение формул (12), (13) и (15) позволяет получить общую формулу для расчета суммарных затрат при различных состояниях исходной смеси (в том числе и в случае питания колонны парожидкостной смесью и перегретым паром)

$$Q_{\Sigma}^i = \Pi(\sigma R_{\min}^i + 1)r_2 + L_1 c_1(t_1 - t_x).$$

При этом очевидны неравенства

$$Q_{\Sigma}^{\text{пп}} > Q_{\Sigma}^n > Q_{\Sigma}^{\text{пж}} > Q_{\Sigma}^k > Q_{\Sigma}^x.$$

Наименьшие суммарные затраты в случае «холодной» смеси объясняются повышенными при этом затратами теплоты в кипятильнике и приближением к 1 отношения потоков пара и жидкости в отгонной колонне. При этом условия внутреннего энергосбережения в процессе ректификации приближаются к оптимальным. Теоретический анализ внутреннего энергосбережения подробно изложен в [4–7].

Список обозначений

A – числитель в формуле (7); c – теплоемкость, кДж/(кмоль·К); L – поток жидкости, кмоль/с; Q – тепловой поток, кВт; R – флегмовое число; r – теплота парообразования, кДж/кмоль; t – температура, °С; x – концентрация НКК в жидкости, кмоль НКК/кмоль см; y – концентрация НКК в паре, кмоль НКК/кмоль см; α – относительная летучесть компонентов смеси; σ – коэффициент избытка флегмы; P – разделяемость смеси (при испарении); Π – поток дистиллята, кмоль/с

Список индексов

Нижние: 1 – исходная смесь, 2 – верхний продукт, min – минимальный, Σ – суммарный

Верхние: p – равновесный, x – холодный, k – кипящий, пж – парожидкостная смесь, n – пар, pp – перегретый пар.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Айнштейн В.Г., Захаров М.К., Носов Г.А., Захаренко В.В., Зиновкина Т.В., Таран А.Л., Костанян А.Е. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии: в 2 кн. / Под общ. ред. В.Г. Айнштейна. – М.: Университетская книга, Логос, Физматкнига, 2006. Кн. 1. 872 с. Кн. 2. 912 с.
2. Львов С.В. Некоторые вопросы ректификации бинарных и многокомпонентных смесей. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. 163 с.
3. Комиссаров Ю.А., Гордеев Л.С., Вент Д.П. Научные основы процессов ректификации: в 2 т. / Под ред. Л.А. Серафимова. – М.: Химия, 2004. Т. 1. 270 с. Т. 2. 416 с.
4. Захаров М.К. Энергоемкость и энергосбережение процессов ректификации // Энциклопедия инженера-химика. 2009. № 1. С. 19–24.
5. Захаров М.К. Энергоемкость и энергосбережение процессов ректификации // Энциклопедия инженера-химика. 2009. № 3. С. 18–21.
6. Захаров М.К., Ряднинская Н.В. О затратах теплоты при разделении бинарных смесей методами перегонки // Вестник МИТХТ. 2006. Т. 1. № 2. С. 62–66.
7. Захаров М.К., Козлова А.С. Энергосбережение при ректификации идеальных бинарных смесей // Вестник МИТХТ. 2007. Т. 2. № 6. С. 56–62.
8. Захаров М.К., Старостина Ю.А., Назаров Д.Г. О целесообразности питания ректификационной колонны исходной смесью в виде пара // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 6. С. 23–29.